

Supercapacitor용 PFPT-flyash 전극의 충방전 특성

김종욱, 위성동*, 전연수**, 구할본**

전북대학교, 송원대학*, 전남대학교**

Charge/discharge Properties of PFPT-flyash Electrodes for Supercapacitor

Jong-Uk Kim, Sung-Dong Wee*, Yeon-Su Jeon**, Hal-Bon Gu**

Chonbuk nat'l Univ., Songwon Univ.*, Chonnam Nat'l Univ.**

Abstract

The purpose of this project is to research and development of thin film supercapacitor with conducting polymer composite electrodes and polymer electrolyte which have high energy density for thin film supercapacitor. We investigated cyclic voltammetry and charge/discharge cycling of PFPT-flyash electrodes. The first discharge capacity of PFPT-flyash electrode with 40wt.% flyash was 24F/g, while that of PFPT-VOflyash electrode with 40wt.% VOflyash was 32F/g. The capacitance of PFPT-VOflyash composite film with polymer electrolyte was 32 F/g at 1st and 20th cycle, respectively. The capacitance of PFPT-VOflyash/Li cell with 40 wt% VOflyash was 141 F/g at 8th cycle.

Key Words(중요용어) : PFPT, Polymer electrolyte, Flyash, Supercapacitor

1. 서론

전기화학적 캐패시터인 전기 이중층 캐패시터는 일반적인 캐패시터보다 질량당 에너지 저장량이 많고 2차 전지들보다도 고출력밀도의 에너지를 방전시킨다[1]. 이중층에서의 흡착은 전하의 높은 가역성 때문에 2차 전지보다도 수명이 길다는 장점을 가지고 있다[2,3]. 전기 이중층 캐패시터의 응용은 최근 들어 전기자동차용 전지의 부하 평균화용으로의 응용연구가 시작되고 있다. 유기 전해질을 사용한 캐패시터는 높은 cell 전압에서 사용 가능하며 많은 에너지를 저장할 수 있다. 화력발전소의 산업 폐기물인 flyash를 처리한 활물질 및 n-doping과 p-doping이 가능한 전도성 고분자인 poly(paraffluorophenylthiophene)[PFPT]를 전극 활물질로 혼합 사용하였을 경우 flyash에 전기 이중층이 형성되며, 동시에 전자 전도성 고분자에는 전기화학적으로 산화환원 반응을 할수 있기 때문에 에너지 축적량이 증대되어 전극내 에너지 밀도를 향상시킨 고에너지밀도의 supercapacitor 개발이 가능하다.

본 연구에서는 supercapacitor용 고용량, 저가의 전극재료를 개발하기 위하여 화력발전소의 연소 잔존물인 flyash와 전도성 고분자인 PFPT를 혼합하여 제조한 PFPT-flyash composite 전극을 이용한 전고체형 supercapacitor cell의 성분 분석, 전기화학적 특성, 충방전 특성, 출력밀도 및 cycle 수명 등의 특성 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 supercapacitor용 고용량, 저가의 전극재료를 개발하기 위하여 화력발전소의 연소 잔존물인 flyash와 전도성 고분자인 PFPT를 혼합하여 제조한 PFPT-flyash composite 전극을 이용한 전고체형 supercapacitor cell의 성분 분석, 전기화학적 특성, 충방전 특성, 출력밀도 및 cycle 수명 등의 특성 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

고분자 전해질은 고분자 Polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene(kynal 2801) 및 PMMA를 PC, EC 및 LiClO₄ 혼합용액인 PC-EC-LiClO₄에 첨가하여 1시간동안 혼합하였다. 이 혼합용액을 90°C에서 15분 정도 heating하여 고분자 전해질 필름을 제조하였다. 제조된 시료의 두께는 약 200μm 이었다. 이 고분자 전해질 필름을 2cm × 2cm의 cell로 구성하여 다음의 이온 전도도, 전기 화학적 안정성 및 충방전 특성실험에 사용하였다. 본 실험은 아르곤 가스 분위기의 dry box 내에서 행하였다.

본 연구에 사용한 PFPT 분말은 Ar 분위기에서 THF 용액에 0.005M NiCl₂와 0.083M 3-bromothiophene 및 0.1M 4-fluorophenyl magnesium bromide을 첨가하여 합성한 FPT monomer를 클로로포름 용액과 FeCl₃를 산화제로 사용하여 합성하였다. 반응후 수회에 걸쳐 아세톤과 메탄올로 세척과 filtering을 반복하면서 잔량의 저분자량체와 불순물을 제거한 후 PFPT 분말을 얻었다. 얻어진 분말은 수분을 제거하기 위해서 60°C의 건조기내에서 건조시켰다. Composite 전극은 전극 활물질과 카본(SP270) 및 10wt%의 PVDF 결합제를 균일하게 혼합하여 얇은 필름으로 만든 다음, Ni mesh에 압착 성형하여 제조하였다. 이것을 55°C에서 12h동안 진공 건조하여 전극으로 사용하였다.

전극 활물질의 사용한 supercapacitor cell의 산화·환원 반응의 가역성을 알아보기 위해 cyclic voltammetry를 실시하였다. 전압 영역은 -4V~4V로 하였으며, 주사 속도는 5, 10 및 20mV/sec였다. Composite 전극으로 제조된 cell의 충방전 특성을 알아보기 위하여 WBCS 3000(WonAtech) 충방전기를 이용하여 충방전을 실시하였다. 상한 전압을 2V, 3V 및 4V로 하여 각각의 전압 영역에 대해 사이클 수명과 용량 그리고 시간-전압 특성을 알아보았으며, 전류 밀도는 1mA/cm²이었다. 방전시 종지 전압은 0V로 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 화학 중합으로 합성한 PFPT 전극을 사용하여 구성한 supercapacitor cell의 cyclic voltammetry를 실시한 결과를 나타낸 것이다. Cyclic voltammetry는 -4V~4V의 전압 영역에서 실시하였다. 순수한 PFPT 전극으로 구성된 cell의

개로 전압은 0V였으며, 일정한 전압 영역에서 발생하는 2개의 피크는 전해질의 음이온이 PFPT 전극 내부로 doping되면서 발생하는 빠른 faradaic 반응에 따른 산화·환원 반응에 의한 것으로 cell의 전기량을 증가시킨다

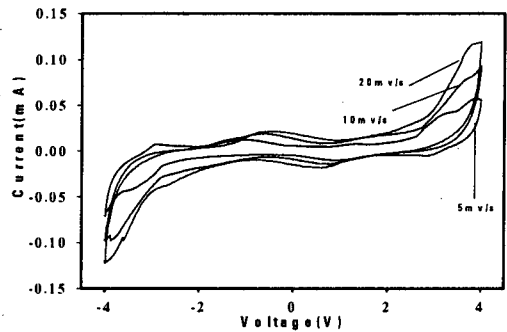


그림 1. PFPT의 주사속도에 따른 cyclic voltammogram.

그림 2는 PFPT에 800°C로 열처리한 flyash를 다양한 중량비로 혼합하고 SP270을 도전재료로 composite한 전극으로 구성된 cell의 cyclic voltammetry이다. Cyclic voltammetry는 순수한 PFPT 전극으로 구성된 cell과 동일한 조건으로 실시하였으며, 순수한 PFPT 전극과 비슷한 곡선을 그리면서 각각의 다른 전압 영역에서 발생하는 산화·환원 피크가 관찰되었다. 산화·환원 피크는 서로 대칭을 이루고 있었으며, PFPT에 flyash를 첨가함으로써

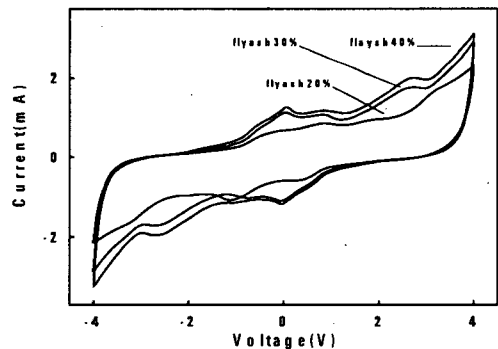


그림 2. PFPT-flyash의 혼합비에 따른 cyclic voltammogram.

서 supercapacitor cell의 전기량이 크게 증가하였다. 이것은 flyash가 첨가됨으로써 cell의 내부 저항

항 감소 및 전기이중층 용량이 포함되기 때문으로 판단된다. PFPT에 flyash를 40wt% 첨가하여 제조한 PFPT-flyash 전극이 가장 높은 전기량을 나타냈다.

그림 3은 PFPT에 800°C로 열처리한 flyash를 40wt% 첨가하여 제조한 PFPT-flyash composite 전극과 고분자 전해질을 사용하여 구성된 cell을 1mA/cm²의 전류밀도로 상한전압을 2V, 3V 및 4로 하한전압을 0V로 행한 전압영역에 따른 충방전 사이클의 방전 전기량을 나타낸 것이다. 초기 방전 전기량이 충전 전기량에 비해 충방전 효율이 60%로 낮았다. 이는 cell 내부의 잔여 불순물의 산화에 의한 것으로 판단된다. 상한 전압을 2V로 하여 충방전

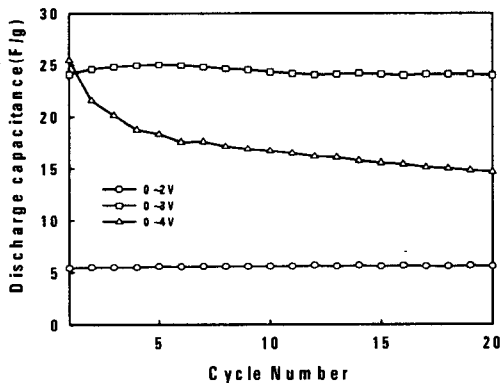


그림 3. PFPT-flyash 전극의 전압영역에 따른 방전 전기량.

시 방전 전기량은 6F/g으로 사이클에 따른 전기량은 안정적이었으나 낮은 전기량을 나타냈다. 그러나 상한 전압을 3V로 하였을 경우 첫번째 방전 전기량은 24F/g이었으며 네 번째 충방전 사이클까지 미소하게 증가하였다가 25F/g으로 안정적인 전기량을 나타냈다. 상한 전압을 4V인 경우는 충방전 사이클이 진행됨에 따라 급격한 전기량 감소 현상을 보였다. PFPT-flyash composite 전극은 상한 전압을 3V로 하였을 경우 가장 안정적으로 사용가능함을 확인하였으며 이후 실험은 상한 전압을 3V로 행하였다.

PFPT에 800°C로 열처리한 flyash를 다양한 혼합비로 하여 제조한 PFPT-flyash composite 전극과 고분자 전해질로 구성된 cell을 1mA/cm²의 전

류 밀도로 충방전 한 결과를 그림 4에 나타냈다. 그림에서 보듯이 flyash의 첨가량이 증가할수록 방전 전기량이 증가하다가 flyash를 50 wt% 첨가한 PFPT-flyash 전극은 방전 전기량이 20F/g으로 감소

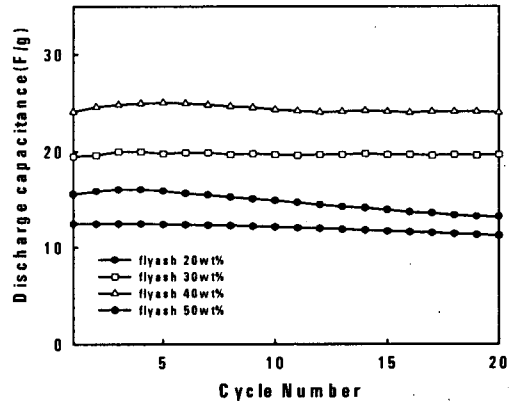


그림 4. PFPT-flyash 전극의 flyash 첨가량에 따른 방전 전기량.

하는 경향을 보였다. 이로써 PFPT에 flyash를 첨가하여 제조한 PFPT-flyash composite 전극인 경우 flyash를 40 wt% 첨가하여 제조한 PFPT-flyash composite 전극이 충방전 사이클에 따른 방전 전기량이 가장 높았으며 사이클 안정성도 우수함을 알 수 있었다.

그림 5는 V₂O₅ 3 wt%와 flyash 97 wt%로 혼합하여 Ar 분위기에서 5°C/min 상승 속도로 800°C에서 2h 열처리 하여 얻어진 VOflyash를 40 wt% 첨가하여 제조한 PFPT-VOflyash composite 전극과 고분자 전해질로 구성된 cell을 1mA/cm²의 전류 밀도로 전압 영역에 따른 충방전을 행한 결과를 나타낸 것이다. 상한 전압을 3V로 하여 충방전 시 첫 번째 사이클의 방전 전기량은 32F/g으로 PFPT-flyash composite 전극을 사용한 경우 보다 높았으며 충방전 사이클에 따른 방전 전기량은 안정적인 경향을 보였으며 초기 방전전기량이 충전 전기량에 비해 충방전 효율이 60%로 낮았으나 네 번째 사이클이후에 90%로 높았다. 그러나 상한 전압을 3.2V 와 4V로 하였을 경우 첫번째 방전 전기량은 각각 37 F/g과 39F/g 으로 다소 높았으나 충방전 사이클이 진행됨에 따라 방전 전기량이 급격한 감소를 나타냈다. PFPT-flyash composite에 비

해 130% 높은 방전 전기량을 나타냈다.

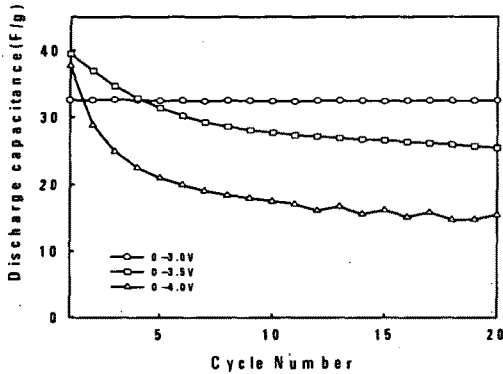


그림 5. PFPT-VOflyash 전극의 전압 영역에 따른 방전 전기량.

PFPT-flyash composite 전극과 마찬가지로 VOflyash를 40wt% 첨가한 PFPT-VOflyash composite 전극은 상한 전압을 3V로 하였을 경우 가장 안정적으로 사용 가능함을 확인하였으며 이후 실험은 상한 전압을 3V로 행하였다.

그림 6은 PFPT에 800°C로 열처리한 VOflyash를 다양한 혼합비로 하여 제조한 PFPT-VOflyash composite 전극과 고분자 전해질로 구성된 cell을 1mA/cm²의 전류 밀도로 상한 전압을 3V로 하한 전압을 0V로 수행한 충방전 사이클의 방전 전기량을 나타낸 것이다. PFPT-flyash composite를 사용한 경우와 같이 VOflyash의 첨가량이 증가할수록 방전 전기량이 증가하다가 VOflyash를 50 wt% 첨가한 PFPT-VOflyash 전극은 방전 전기량이 24F/g 으로 감소하는 경향을 보였다. 이로써 PFPT에 VOflyash를 첨가하여 제조한 PFPT-VOflyash composite 전극인 경우 VOflyash를 40 wt% 첨가하여 제조한 PFPT-VOflyash composite 전극이 충방전 사이클에 따른 방전 전기량이 가장 높았으며 PFPT-flyash composite 전극을 사용한 경우보다 높은 방전 전기량 나타냄을 알 수가 있었다.

4. 결론

본 연구에서 제조한 PFPT-flyash를 전극 활물질로 이용하여 supercapacitor cell을 구성하고 순환전압전류 특성, 충방전 특성 특성의 전기화학적 특성을 분석한 결과, PFPT-flyash composite 전극은 상한 전압을 3V로 하였을 경우 가장 안정

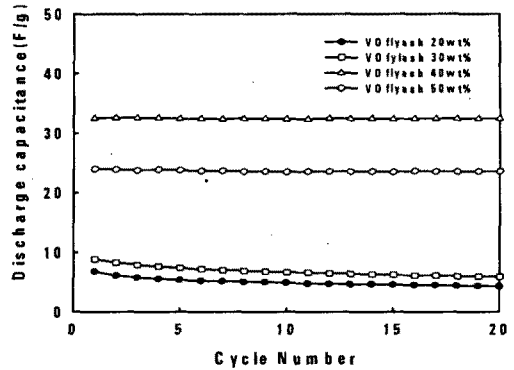


그림 6. PFPT-VOflyash 전극의 VOflyash 첨가량에 따른 방전 전기량.

적인 사이클 특성을 보였으며, flyash를 40 wt% 첨가하여 제조한 PFPT-flyash composite 전극이 충방전 사이클에 따른 방전 전기량이 가장 높았으며 사이클 안정성도 우수함을 알 수 있었다. 또한, VOflyash를 40 wt% 첨가하여 제조한 PFPT-VOflyash composite 전극은 첫번째 사이클의 방전 전기량은 32F/g으로 PFPT-flyash composite 전극을 사용한 경우 보다 방전 전기량이 130% 높았으며 충방전 사이클에 따른 방전 전기량은 안정적인 경향을 보였다. 향후 composite 전극의 최적화가 수행되어지면 super-capacitor용 전극으로 개발할 수 있으리라 판단된다.

감사의글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초 전력공학공동연구소 주관으로 수행된 과제임(과제관리번호 : 01-044).

참고 문헌

- [1] W. T. Owens, M. F. Rose, C. Johnson and B. Stephens, Proceedings of 36th Power Sources Conference, US Army Research Lab., p.19, 1994.
- [2] A. Nishion, Proceedings of the Symposium on New Sealed Rechargeable Batteries and Supercapacitors, J. Electrochem. Soc., Vol.93-23, p.1, 1993.
- [3] M. Ishikawa, M. Morita, M. Ihara and Y. Matsuda, J. Electrochem. Soc., Vol.141, p.1730, 1994.